

4
JP
4/13/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. patent of :
Eduard MICHEL, et al. :
Serial No. To Be Assigned :
Filed: November 27, 2000 :
For: USE OF SALT-LIKE STRUCTURED SILICAS AS CHARGE CONTROL
AGENTS



TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Commissioner for Patents
and Trademarks
Washington, DC 20231

Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent application mentioned in the transmittal cover of this application is hereby claimed:

Country: Germany
Application No: 199 57 245.3
Filing Dates: November 27, 1999

The certified copy of the above-mentioned patent application is attached.

Respectfully submitted,



Andrew Pang, Registration No. 40,114

(CUSTOMER NUMBER 25,255)

Clariant Corporation
Industrial Property Department
4331 Chesapeake Drive
Charlotte, North Carolina 28216
Telephone: 704/395-6701
Facsimile: 704/395-6727

November 27, 2000



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 57 245.3

Anmeldetag: 27. November 1999

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verwendung von salzartigen Struktursilikaten als
Ladungssteuermittel

IPC: G 03 G, C 07 C, C 07 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

Beschreibung

5 Verwendung von salzartigen Struktursilikaten als Ladungssteuermittel

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Ladungssteuermittel im Sinne einer Komponente, die das elektrostatische Aufladungsverhalten in einer Matrix selektiv beeinflusst.

10

Bei elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren wird auf einem Photoleiter ein "latentes Ladungsbild" erzeugt. Dieses "latente Ladungsbild" wird durch Aufbringen eines elektrostatisch geladenen Toners entwickelt, der dann beispielsweise auf Papier, Textilien, Folien oder Kunststoff übertragen und beispielsweise mittels

15 Druck, Strahlung, Hitze oder Lösungsmiteleinwirkung fixiert wird. Typische Toner sind Ein- oder Zweikomponentenpulvertoner (auch Ein- oder Zweikomponentenentwickler genannt), darüber hinaus sind noch Spezialtoner, wie z.B. Magnettoner, Flüssigtoner oder Polymerisationstoner im Einsatz. Unter Polymerisationstonern sind solche Toner zu verstehen, die z. B. durch

20 Suspensionspolymerisation (Kondensation) oder Emulsionspolymerisation entstehen und zu verbesserten Teilcheneigenschaften des Toners führen. Weiterhin sind auch solche Toner gemeint, die grundsätzlich in nicht-wässrigen Dispersionen erzeugt werden.

25 Ein Maß für die Tonerqualität ist seine spezifische Aufladung q/m (Ladung pro Masseinheit). Neben Vorzeichen und Höhe der elektrostatischen Aufladung ist das schnelle Erreichen der gewünschten Ladungshöhe, die Konstanz dieser Ladung über einen längeren Aktivierzeitraum sowie die Unempfindlichkeit des Toners gegen Klimaeinflüsse, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit ein wichtiges Qualitätskriterium.

30 Sowohl positiv als auch negativ aufladbare Toner finden Verwendung in Kopierern und Laserdruckern in Abhängigkeit vom Verfahrens- und Gerätetyp.

- Um elektrophotographische Toner oder Entwickler mit entweder positiver oder negativer Aufladung zu erhalten, werden häufig Ladungssteuermittel zugesetzt. Da Tonerbindemittel oftmals eine starke Abhängigkeit der Aufladung von der Aktivierzeit aufweisen, ist es Aufgabe eines Ladungssteuermittels, zum einen Vorzeichen und
- 5 Höhe der Toneraufladung einzustellen und zum anderen der Aufladungsdrift des Tonerbindemittels entgegenzuwirken und für Konstanz der Toneraufladung zu sorgen. Darüber hinaus ist für die Praxis wichtig, daß die Ladungssteuermittel eine ausreichende Thermostabilität und eine gute Dispergierbarkeit besitzen. Typische Einarbeitungstemperaturen für Ladungssteuermittel in die Tonerharze liegen bei
- 10 Verwendung von Knetern oder Extrudern zwischen 100°C und 200°C. Dementsprechend ist eine Thermostabilität von 200°C von großem Vorteil. Wichtig ist auch, daß die Thermostabilität über einen längeren Zeitraum (ca. 30 Minuten) und in verschiedenen Bindemittelsystemen gewährleistet ist.
- 15 Für eine gute Dispergierbarkeit ist es von Vorteil, wenn das Ladungssteuermittel keine wachsartigen Eigenschaften, keine Klebrigkeit und einen Schmelz- oder Erweichungspunkt von > 150°C, besser > 200°C, aufweist. Klebrigkeit führt häufig zu Problemen beim Zudosieren in die Tonerformulierung, und niedrige Schmelz- oder Erweichungspunkte können dazu führen, daß beim Eindispergieren keine
- 20 homogene Verteilung erreicht wird, da sich das Material tröpfchenförmig im Trägermaterial zusammenschließt.
- Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-,
- 25 Polyester-, Phenol-Epoxidharze, sowie Cycloolefincopolymere, einzeln oder in Kombination, die noch weitere Inhaltsstoffe, z.B. Farbmittel, wie Farbstoffe und Pigmente, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können, wie hochdisperse Kieselsäuren.
- 30 Ladungssteuermittel können auch zur Verbesserung der elektrostatischen Aufladung von Pulvern und Lacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, wie sie zur Oberflächenbeschichtung von

Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen, eingesetzt werden. Der Pulverlack oder das Pulver erhält seine elektrostatische Aufladung im allgemeinen nach einem der beiden folgenden Verfahren:

- 5 Beim Corona-Verfahren wird der Pulverlack oder das Pulver an einer geladenen Corona vorbeigeführt und hierbei aufgeladen, beim triboelektrischen oder elektrokinetischen Verfahren wird vom Prinzip der Reibungselektrizität Gebrauch gemacht. Auch eine Kombination von beiden Verfahren ist möglich.
- 10 Der Pulverlack oder das Pulver erhalten im Sprühgerät eine elektrostatische Aufladung, die der Ladung des Reibungspartners, im allgemeinen ein Schlauch oder Sprührohr, beispielsweise aus Polytetrafluorethylen, entgegengesetzt ist.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit
 15 den üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt.

Darüber hinaus ist gefunden worden, daß Ladungssteuermittel das Aufladungs-
 20 sowie das Ladungsstabilitätsverhalten von Elektretmaterialien, insbesondere Elektretfasern, erheblich verbessern können (DE-A-43 21 289). Typische Elektretmaterialien basieren auf Polyolefinen, halogenierten Polyolefinen, Polyacrylaten, Polyacrylnitrilen, Polystyrolen oder Fluorpolymeren, wie
 25 beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen und perfluoriertes Ethylen und Propylen, oder auf Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyetherketonen, auf Polyarylsulfiden, insbesondere Polyphenylsulfiden, auf Polyacetalen, Celluloseestern, Polyalkylenterephthalaten sowie Mischungen daraus. Elektretmaterialien, insbesondere Elektretfasern, können
 30 beispielsweise zur (Feinst-)Staubfiltration eingesetzt werden. Die Elektretmaterialien können ihre Ladung durch Corona- oder Triboaufladung erhalten.

Weiterhin können Ladungssteuermittel in elektrostatischen Trennvorgängen, insbesondere in Trennvorgängen von Polymeren verwendet werden. So beschreiben Y. Higashiyama et al. (J. Electrostatics 30, pp 203 - 212 (1993)) am Beispiel des äußerlich aufgetragenen Ladungssteuermittels Trimethyl-phenyl-ammonium-tetraphenylborat, wie Polymere für Recyclingzwecke voneinander getrennt werden können. Ohne Ladungssteuermittel laden sich "Low Density Polyethylen (LDPE)" und "High Density Polyethylen" (HDPE) reibungselektrisch weitestgehend ähnlich auf. Nach Ladungssteuermittelzugabe laden sich LDPE stark positiv und HDPE stark negativ auf und lassen sich so gut trennen. Neben der äußerlichen Aufbringung der Ladungssteuermittel ist auch eine Einarbeitung derselben in das Polymer möglich, um beispielsweise ein Polymer innerhalb der triboelektrischen Spannungsreihe zu verschieben und eine entsprechende Trennwirkung zu erhalten. Ebenso lassen sich auf diese Weise andere Polymere wie z. B. Polypropylen (PP) und/oder Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyvinylchlorid (PVC) voneinander trennen.

Auch Salzmineralien lassen sich trennen, wenn ihnen zuvor ein Mittel zugegeben wurde (Oberflächenkonditionierung), das die substratspezifische elektrostatische Aufladung verbessert (A. Singewald et al., Zeitschrift für Physikal. Chem., Bd. 124, S. 223 - 248 (1981)).

Weiterhin werden Ladungssteuermittel als „Electroconductivity Providing Agents“ (ECPA) (JP-05-163 449) in Tinten für Tintenstrahldrucker eingesetzt.

Aus der DE-A1-39 33 166 ist ein Silika-Feinpulver, das mit einem speziellen Polysiloxan behandelt wurde, als Entwickler für Bilderzeugungsverfahren bekannt. In der EP-A1-0 575 805 ist eine Ladungssteuermittel-Zusammensetzung beschrieben, die eine Feststoffmischung aus einem quartären Ammoniumsalz und einem anorganischen Pigment, wie z.B. Ca-Sulfat oder Ca-Silikat, ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, wirksame und ökotoxikologisch verträgliche Ladungssteuermittel zu finden, die insbesondere eine hohe

Schnellaufladung aufweisen. Weiterhin sollten sie in verschiedenen praxisnahen Tonerbindemitteln wie Polyestern, Polystyrolacrylaten oder Polystyrolbutadienen/Epoxidharzen sowie Cycloolefincopolymeren gut und unzersetzt dispergierbar sein. Weiterhin sollte ihre Wirkung weitgehend unabhängig von der Harz/Carrier-Kombination sein, um eine breite Anwendung zu erschließen. Ebenso sollten sie in gängigen Pulverlack-Bindemitteln und Elektretmaterialien wie z. B. Polyester (PES), Epoxid, PES-Epoxyhybrid, Polyurethan, Acrylsystemen sowie Polypropylenen gut und unzersetzt dispergierbar sein.

10 Bezüglich ihrer elektrostatischen Effizienz sollten die Ladungssteuermittel bereits bei möglichst geringer Konzentration (1 % oder kleiner) wirksam sein und diese Effizienz in Verbindung mit Ruß oder anderen Farbmitteln nicht verlieren. Von Farbmitteln ist bekannt, daß sie die triboelektrische Aufladung von Tonern teilweise nachhaltig beeinflussen können.

15 Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass nachstehend beschriebene salzartige Struktursilikate vorteilhafte Ladungssteuereigenschaften und hohe Thermostabilitäten besitzen, wobei die Ladungssteuereigenschaft weder durch Kombination mit Ruß oder anderen Farbmitteln verloren geht. Darüber hinaus sind die Verbindungen mit den üblichen Toner-, Pulverlack- und Elektretbindemitteln gut
20 verträglich und lassen sich leicht dispergieren. Weiterhin können die üblicherweise negativ steuernden Harz-Carrier-Systeme wirkungsvoll auch positiv aufgeladen werden.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von salzartigen Struktursilikaten, worin das Kation NH_4^+ , H_3O^+ , ein Alkali-, Erdalkali-, Erdmetall- oder ein Übergangsmetall-Ion oder ein niedermolekulares organisches Kation oder eine Kombination davon ist, und das Anion ein Insel-, Ring-, Gruppen-, Ketten-, Bänder-, Schicht- oder Gerüstsilikat oder eine Kombination davon ist, als Ladungssteuermittel
30 in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, in Pulverlacken, Elektretmaterialien und in elektrostatischen Trennverfahren.

Nach üblicher Definition liegen den genannten Struktursilikaten folgende Bruttoformeln zugrunde:

für Inselsilikate $[\text{SiO}_4]^{4-}$, für Gruppensilikate $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, für Ringsilikate $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$,
 für Kettensilikate $[\text{SiO}_3]_m^{2-}$, für Bandsilikate $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_m^{6-}$, für Schichtsilikate $[\text{Si}_2\text{O}_5]_m^{2-}$ und
 5 für Gerüstsilikate $[\text{Al}_a\text{Si}_{1-a}\text{O}_2]_m^{a-}$, wobei $n = 3, 4, 6$ oder 8 , m ganzzahlig und ≥ 1 und
 $0 < a < 1$ ist. Struktursilikate werden häufig von weiteren niedermolekularen
 Anionen begleitet, wie z.B. OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , J^- , BO_3^{3-} , $\text{BO}_2(\text{OH})^{2-}$, $\text{BO}(\text{OH})_2^-$, HCO_3^- ,
 CO_3^{2-} , NO_3^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HS^- , S^{2-} .

Ferner können in Struktursilikaten einzelne Si-Atome teilweise durch andere Atome,
 10 wie z.B. Al, B, P oder Be, substituiert sein ("Alumosilikate", "Borosilikate" usw.).

Natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Struktursilikate zeichnen sich
 weiterhin dadurch aus, dass sie ein oder mehrere verschiedene Kationen enthalten,
 die oftmals leicht austauschbar sind, wie z.B. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , und z.B. durch
 organische Ionen ersetzt werden können, wobei sich ihr chemisches und
 15 physikalisches Verhalten ändern können. Das so veränderte Silikat kann z.B. stark
 hydrophobisiert und damit in unpolaren Medien gut verarbeitbar sein. Bei
 Schichtsilikaten wird auf diese Weise das einzelne Silikatplättchen durch die
 organischen Ionen umhüllt. Diese gecoateten Moleküle können sich über ihre
 Flächen zu Lamellen zusammenlagern. Bei Verwendung eines Überschusses an
 20 organischen Ionen können diese auch zusätzlich zwischen den Lamellen
 eingelagert werden.

Bevorzugte Struktursilikate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Montmorillonit,
 Bentonit, Hectorit, Kaolinit, Serpentin, Talk, Pyrophyllit, Glimmer, Phlogopit, Biotit,
 25 Muscovit, Paragonit, Vermiculit, Beidellit, Xantophyllit, Margarit, Feldspat, Zeolith,
 Wollastonit, Aktinolith, Amosit, Krokydolith, Sillimanit, Nontronit, Smectit, Sepiolith,
 Saponit, Faujasit, Permutit und Sasil.

Beispiele für natürlich vorkommende Struktursilikate sind:

30 $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$ Phenakit, Forsterit $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, Olivin $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$, Fayalit $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$,
 Granate $\text{M}_2^{\text{III}}\text{M}_3^{\text{II}}[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Cr^{3+}), Zirkon
 $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, Thortveitit $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, Barysilit $\text{Pb}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$, Hemimorphit $\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$,

- α -Wollastonit $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, Benitoit $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, Beryll $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, Dioptas $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Dravit $\text{Na}\{\text{Mg}_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$, Schörl $\text{Na}\{\text{Fe}^{II}(\text{Al}, \text{Fe}^{III})_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$, β -Wollastonit $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$, Enstatit $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$, Diopsid $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$, Spodumen $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$, Pyroxene, Amphibole, Tremolit
- 5 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$, Anthophyllit $(\text{Mg}, \text{Fe}^{II})_7(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$, Aktinolith $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_5(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2$, Amosit $(\text{Fe}^{II}\text{Mg}, \text{Al})_7(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2$, Krokydolith $\text{Na}_2(\text{Fe}^{II}, \text{Mg})_3(\text{Fe}^{III})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2$, Sillimanit $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$, Mullit, Krauskopfit, Rhodonit, Stokesit, Serpentin $\text{Mg}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$, Kaolinit $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$, Halloysit $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Kaolin, Petalit $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$, Apophyllit $\text{Ca}_4\text{K}(\text{F})[\text{Si}_2\text{O}_5]_4$, Gillespit
- 10 $\text{BaFe}[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$, Anorthit $\text{Ca}_2[\text{SiAlO}_4]_4$, Hexacelsian $\text{Ba}_2[\text{SiAlO}_4]_4$, Talk $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$, Pyrophyllit $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$:
- Alumoschichtsilikate: Glimmer, Phlogopit $\text{K}\{\text{Mg}_3(\text{OH}, \text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\}$, Biotit $\text{K}\{(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{OH}, \text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\}$, Paragonit $\text{Na}\{\text{Al}_2(\text{OH}, \text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\}$, Muskovit $\text{K}\{\text{Al}_2(\text{OH}, \text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\}$, Fluormuskovit $\text{K}\{\text{Al}_2\text{F}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\}$, Glimmer der
- 15 Zusammensetzung $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})_y\{\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y\text{O}_{10}]\}$ oder $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})_y\{\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y\text{O}_{10}]\}$, wobei $y = 0,7$ bis $0,9$, Sprödglimmer, z.B. Xantophyllit $\text{Ca}\{\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]\}$ oder Margarit $\text{Ca}\{\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]\}$, glimmerartige Silikate wie z.B. Vermiculit $(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})_{0,66}\{[\text{Mg}, \text{Fe}^{III}, \text{Al}]_3(\text{OH})_2[\text{Al}_{1,25}\text{Si}_{2,75}\text{O}_{10}]\}$, Illite, Montmorillonit $\text{Na}_{0,33}\{(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\}$,
- 20 Bentonite, Beidellit $(\text{Ca}, \text{Na})_{0,3}\{\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}]\}$, Nontronit $\text{Na}_{0,33}\{\text{Fe}_2^{III}(\text{OH})_2[\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}]\}$, Sepiolith, Smectite, Saponit $(\text{Ca}, \text{Na})_{0,33}\{(\text{Mg}, \text{Fe}^{II})_3(\text{OH})_2[\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}]\}$ oder Hectorit $\text{Na}_{0,33}\{(\text{Mg}, \text{Li})_3(\text{OH}, \text{F})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\}$, Feldspate wie z.B. $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$, $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$:
- Alumogerüstsilikate wie z.B. Zeolithe, beispielsweise Faujasit $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, Chabasit $(\text{Na}_2, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Mordenit $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Natrolith $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Permutit, Sasil, Zeolith A $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$, Zeolith X $\text{Na}_{43}[\text{Al}_{43}\text{Si}_{83}\text{O}_{126}] \cdot 132 \text{H}_2\text{O}$, Zeolith Y $\text{Na}_{28}[\text{Al}_{28}\text{Si}_{68}\text{O}_{96}] \cdot 125 \text{H}_2\text{O}$, andere Alumogerüstsilikate, wie z.B. Ultramarine oder Lasurit.
- 30 Das ionische Struktursilikat kann sowohl natürlichen Ursprungs sein, z.B. in oder neben einem natürlich vorkommenden Mineral oder Gestein enthalten sein, wie beispielsweise Bentonit oder Montmorillonit, als auch ein synthetisch hergestelltes

Struktursilikat sein, z.B. ein Magnesiumhydrosilikat oder ein synthetisches Hectorit (z. B. DE-A-2718 576).

Bei einem natürlich vorkommenden Struktursilikat kann die geografische Lagerstätte Einfluß auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Materials haben.

- 5 Ionische Struktursilikate, welche in der Natur oftmals von anderen Mineralien oder Gesteinen begleitet werden (z.B. Quarz), können durch mechanische oder chemische Verfahrensschritte aufgearbeitet sein, beispielsweise feinstgemahlen, von anderen Begleitsubstanzen gereinigt oder separiert, pH-behandelt, dehydratisiert, druckbehandelt, thermisch behandelt, oxidativ oder reduktiv oder mit
- 10 chemischen Hilfsstoffen behandelt sein.

Handelsnamen für im Sinne der Erfindung einsetzbare Struktursilikate sind:

- ®Tonsil, ®Granosil, ®Südflock, ®Copisil, ®Opazil, ®Printosil, ®Lightcoat, ®Jetsil, ®Geko, ®Ecosil, ®Tixoton, ®Bentonil, ®Montigel, ®Calcigel, ®Clarit, ®Laundrosil,
- 15 ®Bionit, ®Edasil, ®Agriben, ®Tixogel, ®Optibent, ®Optigel, ®Airsec, ®Albion Kaolin, ®Biokat's, ®Container Dri, ®Desi Pak, ®Ivyblock, ®Montigel, ®Detbuild, ®Bleach.

Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind auch Struktursilikate, die auch in anderen Bereichen Anwendung finden, wie beispielsweise Bleichbentonit, Papierbentonite,

- 20 Gießereibentonite, Keramikbentonite, Trockenmittel, Verdickungsmittel, Antiabsetzmittel, Katalysatoren, Wasserenthärtungs-/Wasseraufbereitungs- und -reinigungsmittel.

Als Metall-Kationen der erfindungsgemäß verwendeten Struktursilikate kommen z.B.

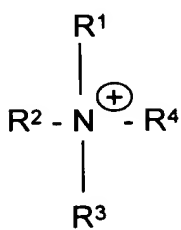
- 25 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , TiO^{2+} , ZrO^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Pb^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , V^{5+} , Y^{3+} , Ni^{2+} , Mo^{6+} , W^{6+} in Betracht.

Die niedermolekularen organischen Kationen sind vorzugsweise substituierte

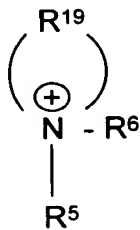
- 30 Ammonium-, Phosphonium-, Thionium-, Triphenylcarbonium-Ionen oder ein kationischer Metallkomplex.

Bevorzugt sind niedermolekulare, d.h. nicht-polymere, Ammoniumionen der Formeln

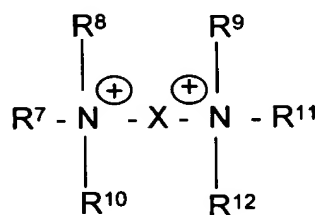
(a) - (j):



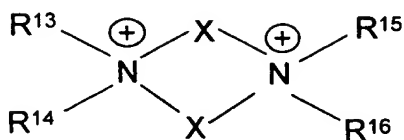
(a)



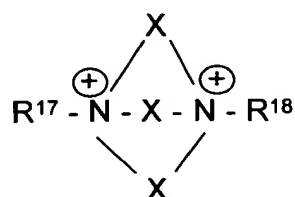
(b)



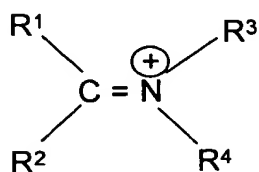
(c)



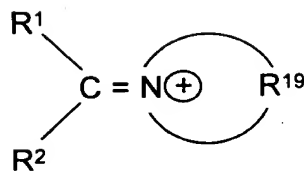
(d)



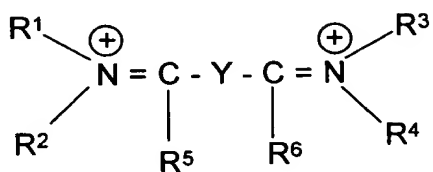
(e)



(f)

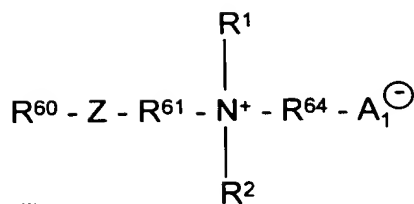


(g)

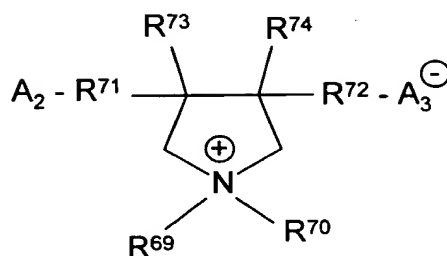


(h)

5



(i)



(j)

worin

R^1 bis R^{18} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, CN, $(CH_2)_{1-18}$ CN, Halogen, z.B. F, Cl oder Br, verzweigtes oder unverzweigtes C_1 - C_{32} -Alkyl, ein- oder mehrfach ungesättigtes C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_1 - C_{22} -Alkoxy, C_1 - C_{22} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_{22} -

- 5 Halogenalkyl, C_2 - C_{22} -Halogenalkenyl, C_1 - C_{22} -Aminoalkyl, $(C_1$ - $C_{12})$ -Trialkyl-ammonium- $(C_1$ - $C_{22})$ -alkyl; $(C_1$ - $C_{22})$ -Alkylen- $(C=O)O$ - $(C_1$ - $C_{32})$ alkyl, $(C_1$ - $C_{22})$ -Alkylen- $(C=O)O$ -aryl, $(C_1$ - $C_{22})$ Alkylen- $(C=O)NH$ - $(C_1$ - $C_{32})$ alkyl, $(C_1$ - $C_{22})$ -Alkylen- $(C=O)NH$ -aryl, wobei in die Säureester- oder Säureamidbindungen

10



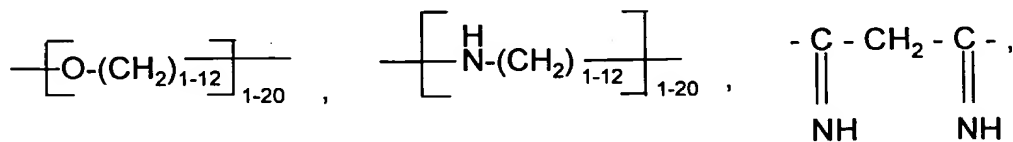
eingeschoben sein kann;

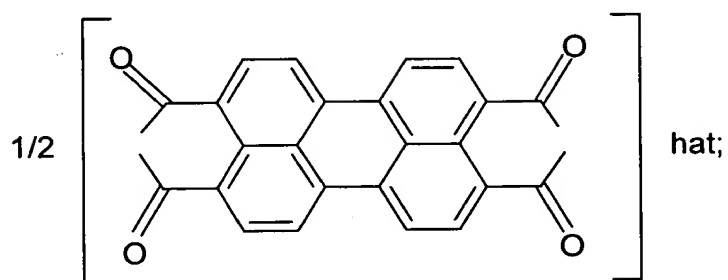
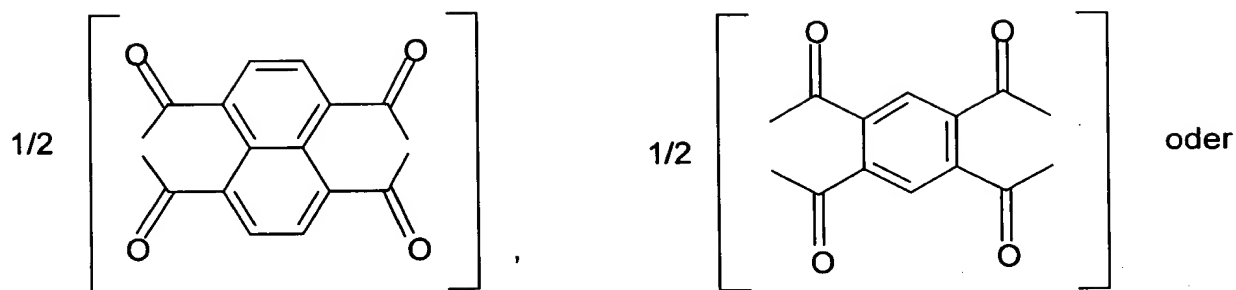
$(C_1$ - $C_{18})$ Alkylen- $O(CO)$ - $(C_1$ - $C_{32})$ alkyl, $(C_1$ - $C_{22})$ Alkylen- $O(CO)$ -aryl, $(C_1$ - $C_{22})$ Alkylen- $NH(C=O)$ - $(C_1$ - $C_{32})$ alkyl, $(C_1$ - $C_{22})$ -Alkylen- $NHCO$ -aryl; Poly(oxy- C_1 - C_{12} -alkylen); Aryl, $(C_1$ - $C_{18})$ -Alkylenaryl, $-(O-SiR'_2)_{1-32}-O-SiR'_3$, wobei R' die Bedeutung C_1 - C_{12} -Alkyl,

- 15 Phenyl, Benzyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy hat; Heterocyclus, C_1 - C_{18} -Alkylen-heterocyclus;

R^{19} C_4 - C_{11} -Alkylen, $-(C_2H_4-O)_{1-17}-(CH_2)_{1-2}$, $-(C_2H_4-NR)_{1-17}-(CH_2)_{1-2}$, wobei R Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl ist;

2 X die Bedeutung von Y sowie $-CO-CH_2-CO-$,





5 Y die Bedeutung $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{-}$, $\text{-}\overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{-}$, $\text{-}\overset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{-}$, $\text{-(CH}_2\text{)}_{1-18}\text{-}$,



10 oder o-, p-, m-(C₆-C₁₄)-Arylen oder (C₄-C₁₄)-Heteroarylen mit 1, 2, 3 oder 4 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S;

R⁶⁰ für C₁-C₃₂-Acyl, C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₁-C₁₈-Alkylen-C₆-C₁₀-aryl, C₁-C₂₂-Alkylen-heterocyclus, C₆-C₁₀-Aryl oder (C₄-C₁₄)-Heteroaryl mit 1, 2, 3 oder 4

15 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S,

R^{61} und R^{64} für $-(CH_2)_{1-18}-$, C_1-C_{12} -Alkylen- C_6-C_{10} -arylen, C_6-C_{10} -Arylen, C_0-C_{12} -Alkylen-heterocyclus;

Z für -NH- oder -O- ;

A_1^\ominus und A_3^\ominus für $-COO^\ominus$, $-SO_3^\ominus$, $-OSO_3^\ominus$, $-SO_2^\ominus$, $-COS^\ominus$ oder $-CS_2^\ominus$;

5 A_2 für $-SO_2Na$, $-SO_3Na$, $-SO_2H$, $-SO_3H$ oder Wasserstoff;

R^{69} und R^{70} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1-C_{32} -Alkyl, wobei in der Alkylkette eine oder mehrere der Gruppen -NH-CO-, -CO-NH-, -CO-O- oder -O-CO- enthalten sein kann; C_1-C_{18} -Alkylen-aryl, C_0-C_{18} -Alkylen-heterocyclus, C_1-C_{18} -

Hydroxyalkyl, C_1-C_{18} -Halogenalkyl, Aryl, $-(CH_2)_3-SO_3^\ominus$,

10 $-CH_2-\underset{\substack{| \\ SO_2^\ominus}}{CH}-CH_2-SO_3^\ominus$, $-CH_2-\underset{\substack{| \\ SO_3^\ominus}}{CH}-CH_2-SO_3^\ominus$;

R^{71} und R^{72} für $-(CH_2)_{1-12}-$; und

15 R^{73} und R^{74} für Wasserstoff oder C_1-C_{22} -Alkyl stehen.

Soweit nicht anders beschrieben, steht "Aryl" in den vorangegangenen und nachfolgenden Definitionen vorzugsweise für C_6-C_{18} -Aryl, insbesondere Phenyl oder Naphthyl, "Heterocyclus" vorzugsweise für einen gesättigten, ungesättigten oder

20 aromatischen, fünf- bis siebengliedrigen Ring mit 1, 2, 3 oder 4 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S, beispielsweise für Pyridyl, Imidazolyl, Triazinyl,

Pyridazyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Purinyl, Tetrazonyl,

Pyrrolyl. Weiterhin können die Aryl- und Heterocyclusreste an Kohlenstoff- oder

Heteroatomen einfach oder mehrfach, z.B. 2-, 3-, 4- oder 5-fach, durch C_1-C_{12} -Alkyl,

25 C_1-C_4 -Alkenyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Hydroxy- (C_1-C_4) alkyl, Amino- (C_1-C_4) alkyl, C_1-C_4 -

Alkylimino, Carboxy, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Halogen, C_1-C_{12} -Acyl, C_1-C_4 -

Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_1-C_4 -Alkylcarbonyloxy, C_1-C_4 -Alkoxy carbonyl,

C_1-C_4 -Alkylaminocarbonyl, C_1-C_4 -Alkylcarbonylimino, C_6-C_{10} -Arylcarbonyl,

Aminocarbonyl, Aminosulfonyl, C_1-C_4 -Alkylaminosulfonyl, Phenyl, Naphthyl,

30 Heteroaryl, z.B. Pyridyl, Imidazolyl, Triazinyl, Pyrimidinyl, substituiert sein.

Weiterhin bevorzugte heterocyclische Ammoniumionen sind aliphatische oder aromatische, 5 bis 12-gliedrige Heterocyclen mit 1, 2, 3 oder 4 ringangehörigen N-,

O- und/oder S-Atomen, wobei 2 bis 8 Ringe annelliert sein können, insbesondere Pyridinium, Pyridazinium, Pyrimidinium, Pyrazinium, Purinium, Tetraazaporphyrinium, Piperidinium, Morpholinium, Tetrazonium.

Weitere geeignete Heterocyclusen sind z.B. Pyrrolidium, Pyrazolium, Imidazolium,

- 5 Benzimidazolium, Imidazolium, Benzimidazolonium, Alkylpyrrolidino-benzimidazolonium, Indolium, Isoindolium, Indolizinium, Pyrrolizidinium, Carbazolium, Indazolium, Chinolinium, Isochinolinium, Pyrindinium, Acridinium, Phenanthridinium, Lilolinium, Julolinium, Matridinium, Cinnolinium, Chinazolinium, Chinoxalinium, Perimidinium, Phenazonium, Phenazinium, 1,10-Phenanthrolium, 10 β -Carbolinium, Chinolizinium, 1,8-Naphthylidrinium, Pteridinium, Chinuclidinium, Conidinium, Hypoxanthinium, Adeninium, Xanthinium, Isoxanthinium, Heteroxanthinium, Isoadeninium, Guaninium, Epiguaninium, Theophyllinium, Paraxanthinium, Theobrominium, Koffeinium, Isokoffeinium, Trihydroxypurinium, Porphyrinium, Tetraazaphorphyrinium, Metall-komplexiertes Tetraazaphorphyrinium 15 (z.B. mit Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Fe, Co, Cu, Zr, Ti, Cr, Ni, Zn), Bis-Tetrazonium, Phenoxazinium, Aminoxanthenium, sowie an C oder Heteroatomen einfach- oder mehrfach-substituierte Derivate der genannten Kationen, wobei die Substituenten unabhängig voneinander Carboxyl, Hydroxy, C_1 - C_{22} -Alkoxy, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, Hydroxy-(C_1 - C_{22})-alkyl, Amino, 20 Aminoalkyl, C_1 - C_{18} -Iminoalkyl, Alkylamido, Alkylcarbonyloxy, Alkylloxycarbonyl, Nitro, Cyano, Halogen, C_1 - C_{22} -Acyl sein können, insbesondere N-(C_1 - C_{22})-alkylierte Heterocyclusen, wie vorstehend genannt, z.B. N-(C_1 - C_{20})-alkyl-pyridinium.

- Von den Ionen der Formeln (a) - (j) sind solche von besonderem Interesse, worin
- 25 R^1 bis R^{18} Wasserstoff, CN, CH_2 -CN, CF_3 , C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Hydroxy-alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, C_2 - C_{18} -Halogenalkenyl, wobei Halogen vorzugsweise F oder Cl bedeutet, C_1 - C_{18} -Aminoalkyl, (C_1 - C_6)-Trialkylammonium-(C_1 - C_{18})-alkyl, (C_1 - C_{18})-Alkylen-O(C=O)-(C₁-C₂₂)alkyl, (C_1 - C_{18})-Alkylen-O(C=O)-phenyl, (C_1 - C_{18})-Alkylen-NHCO-(C₁-C₂₂)alkyl, (C_1 - C_{18})-Alkylen-NHCO-phenyl, 30 (C_1 - C_{18})-Alkylen-(C=O)O-(C₁-C₂₂)alkyl, (C_1 - C_{18})-Alkylen-(C=O)O-phenyl, (C_1 - C_{18})-Alkylen-(C=O)NH-(C₁-C₂₂)alkyl, (C_1 - C_{18})-Alkylen-CONH-phenyl, Benzyl, Phenyl, Naphthyl, C_1 - C_{12} -Alkylen-heterocyclus;

R^{19} C_4 - C_5 -Alkylen, $-(C_2H_4-O)_{1-9}-(CH_2)_{1-2}-$, $-(C_2H_4-NH)_{1-9}-(CH_2)_{1-2}-$;

R^{60} C_1 - C_{18} -Acyl, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_1 - C_{12} -Alkylen-phenyl, C_1 - C_{18} -Alkylen-pyridyl, Phenyl, Pyridyl;

R^{61} und R^{64} $-(CH_2)_{1-12}-$, C_1 - C_8 -Alkylen-phenylen, Phenylen; C_1 - C_8 -Alkylenpyridylen-

5 oder -piperidylen;

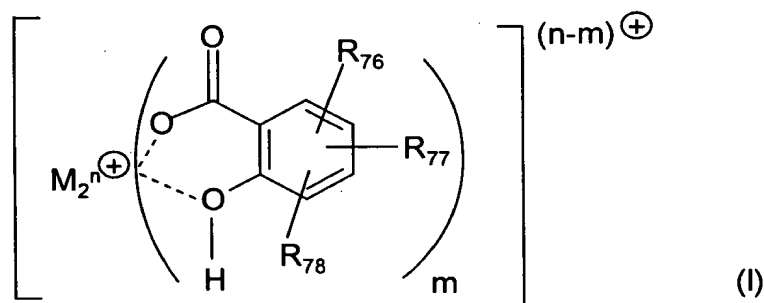
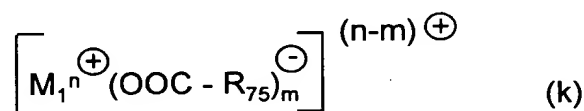
R^{71} und R^{72} $-(CH_2)_{1-8}$ und

R^{73} und R^{74} Wasserstoff oder (C_1-C_{18}) -Alkyl bedeuten.

Bevorzugte niedermolekulare organische Kationen sind weiterhin kationische

- 10 Metallkomplexe, wie Metallcarboxylate, Metallsalicylate, Metallsulfonate, 1:1-Metall-Azo-komplexe oder Metall-dithiocarbamate, wobei Metall vorzugsweise Al, Mg, Ca, Sr, Ba, TiO, VO, Cr, V, Ti, Zr, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und ZrO ist, und der Metallkomplex gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Liganden enthält.

- 15 Bevorzugte Metallcarboxylate und -salicylate sind solche der Formeln (k) und (l)



- 20 wobei $n = 2, 3$ oder 4 ;

$m = 1, 2$ oder 3 , aber stets kleiner als n ;

M_1^{n+} und M_2^{n+} unabhängig voneinander ein Metall-Kation der Hauptgruppen- oder Übergangsmetalle ist, beispielsweise B, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, V, Ti, Zr, TiO, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, ZrO, darstellt,

R_{75} C_1 - C_{32} -Alkyl (linear oder verzweigt), C_1 - C_{22} -Halogenalkyl, C_1 - C_{18} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_{18} -Aminoalkyl, C_1 - C_{18} -Ammoniumalkyl, C_1 - C_{18} -Alkylen-aryl, C_1 - C_{18} -Alkylen-heterocyclus, Aryl, Heterocyclus, wie vorstehend definiert;

R_{76} bis R_{78} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl (linear oder verzweigt), C_1 - C_4 -

- 5 Alkoxy, Hydroxy, Carboxyl, C_1 - C_4 -Alkenyl, Hydroxy-(C_1 - C_4)-alkyl, Amino, (C_1 - C_4)-Aminoalkyl, Nitro, Cyano, Halogen, C_1 - C_{12} -Acyl, C_1 - C_4 -Iminoalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Aryl oder Heterocyclus, wie vorstehend definiert, sein können.

Weiterhin geeignet sind analoge kationische Komplexe oder Salze oben genannter

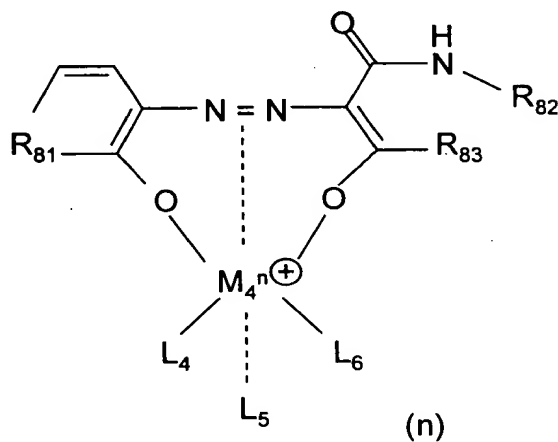
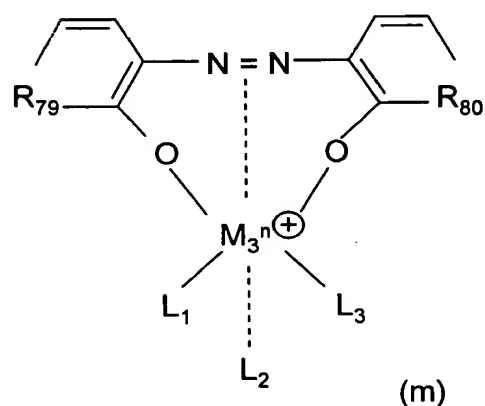
- 10 Metalle mit Liganden, wie α -Hydroxyphenol, α -Aminoanilin, α -Hydroxyanilin, α -Aminobenzoesäure, Chinolin, 1,8-Diaminonaphthalin, 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin oder 1,4,5,8-Tetrahydroxynaphthalin.

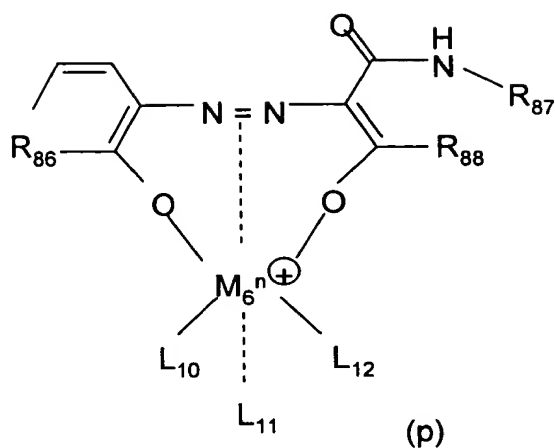
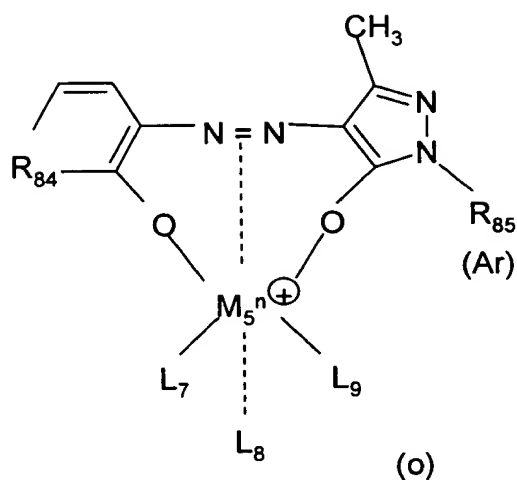
Weiterhin geeignet sind analoge kationische Komplexe oder Salze der oben genannten Metalle mit Liganden oder Anionen wie beispielsweise α,α -Dipyridyl,

- 15 Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetraamin, Acetylacetonat, ortho-Phenanthrolin, Benzoylketone, Ethylendi(biguanidin), Biguanidin oder Dimethylglyoxim.

Bevorzugte 1:1-Metall-Azo-komplexe sind solche der Formeln (m) - (p)

20





worin M_3^{n+} bis M_6^{n+} eine der Bedeutungen von M_1^{n+} oder M_2^{n+} haben,

R_{79} , R_{80} , R_{81} , R_{84} und R_{86} , unabhängig voneinander eine zur Vervollständigung eines ein- oder zweikernigen Ringsystems aromatischen Charakters notwendige

5 Atomgruppe ist, die gegebenenfalls Substituenten tragen kann,

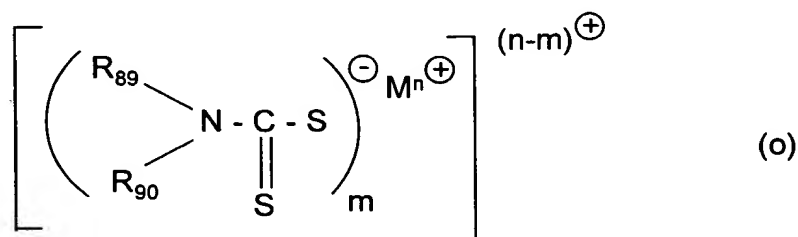
R_{82} und R_{87} unabhängig voneinander ein gegebenenfalls Substituenten tragender Phenylrest oder ein (C_1-C_{12}) -Alkyl- oder (C_1-C_2) -Alkoxy- (C_2-C_8) -alkylrest sind,

R_{83} , R_{85} und R_{88} unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl oder Phenyl, gegebenenfalls Substituenten tragend, ist,

10 und die Liganden L_1 bis L_{12} unabhängig voneinander H_2O , OH^- , NH_3 , F^- , Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , $BO_2(OH)^{2-}$, $BO(OH)_2^-$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2S , HS^- , S^{2-} , Oxalat, Citrat, Formiat, Acetat, Propionat, Fumarat, Maleat, Tartrat, C_1-C_4 -Alkylsulfonat, Taurid, Methyltaurid, Sarcosid, Methylsarcosid, Lactat, sowie andere niedermolekulare Carboxylate und Sulfonate sein können.

15

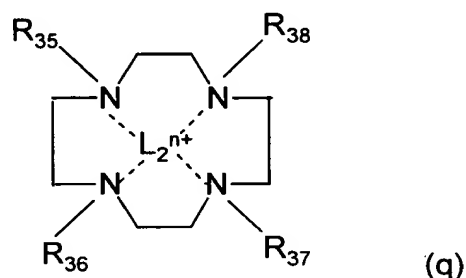
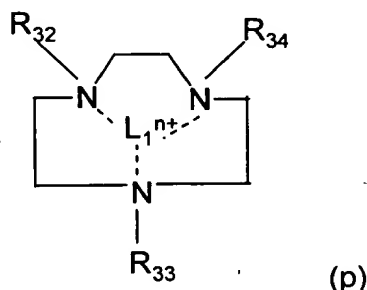
Weiterhin geeignet sind kationische Komplexe oder Salze der oben genannten Metalle mit Dithiocarbamat-Liganden gemäß der Formel (o)



worin die Reste R_{89} und R_{90} unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R_1 haben und m und n eine Zahl von 1 bis 4 sind, wobei $n > m$ ist.

Weiterhin geeignet sind Triaza-cyclononanium- oder Tetraaza-cyclododecanium-

- 5 Kationen der allgemeinen Formeln (p) und (q)

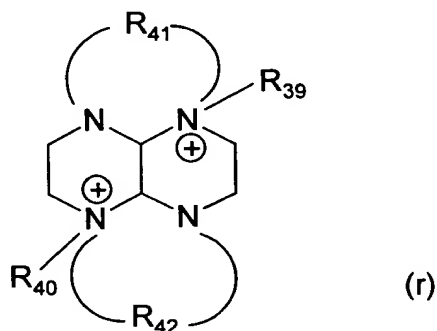


wobei R_{32} bis R_{38} unabhängig voneinander H, C_1 - C_{32} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Hydroxyalkyl, (C_1-C_8) Alkylen- (C_6-C_{14}) -aryl,

- 10 (C_1-C_{10}) -Alkylenheteroaryl, z.B. (C_1-C_{10}) -alkylen-pyridyl, sein können, n für eine Zahl zwischen 1 und 4 steht, und L_1 und L_2 für ein niedermolekulares Kation steht, beispielsweise für Wasserstoff oder ein Hauptgruppen- oder Übergangsmetall, wie Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, TiO, ZrO, Mn, VO, Fe, Co, Cu, Zn, Cr, Ni, Mo, W.

15

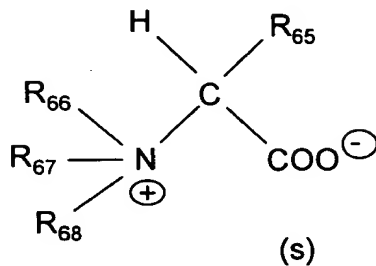
Weiterhin geeignet sind Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel (r)



worin R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander eine der Bedeutung von R_{32} haben; und

- 20 R_{41} und R_{42} für $(-CH_2-)_n$ stehen, wobei $n = 2$ bis 9 ist.

Weiterhin geeignet sind Aminosäuren der allgemeinen Formel (s)



wobei die Reste R_{66} bis R_{68} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Hydroxyalkyl, $(C_1$ - $C_{22})$ -Halogenalkyl, $(C_1$ - $C_{18})$ -Alkylenaryl, z.B. Benzyl,

5 $(C_1$ - $C_{18})$ -Alkylenheteroaryl, $(C_6$ - $C_{10})$ -Aryl, Heteroaryl, z.B. Pyridyl, Heterocyclus, z.B.

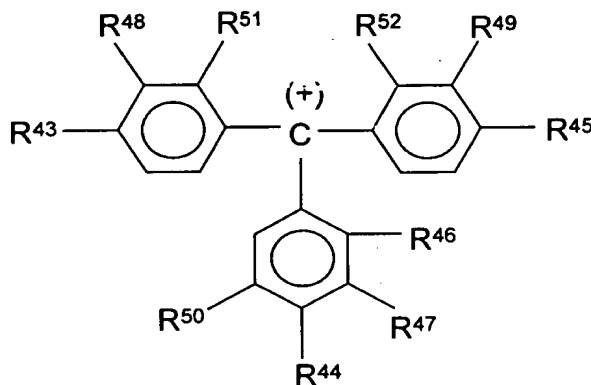
Morpholinyl, Piperidinyl, $(C_1$ - $C_8)$ -Alkylenheterocyclus und

R_{65} Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Hydroxyalkyl, C_1 - C_{18} -Thioalkyl, C_1 - C_{18} -Aminoalkyl, C_1 - C_{18} -Carboxyalkyl, C_1 - C_{18} -Alkylenaryl, z.B. Benzyl, C_1 - C_{18} -

Alkylenheteroaryl, C_1 - C_{18} -Alkylenheterocyclus, C_6 - C_{10} -Aryl, $(C_4$ - $C_{10})$ -Heteroaryl, $(C_4$ -

10 $C_{10})$ -Heterocyclus, z.B. Morpholinyl, Piperidinyl, C_1 - C_{22} -Acyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl, Cyano, sein können.

Weiterhin geeignet sind Triphenylmethan-Kationen der Formel



15

worin

R^{43} und R^{45} gleich oder verschieden sind und $-NH_2$, eine Mono- und

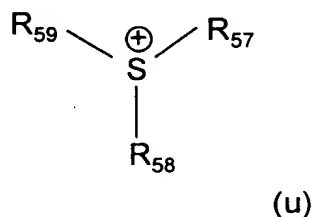
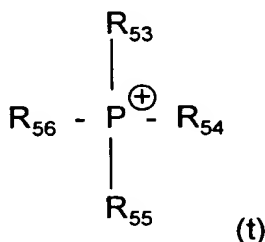
Dialkylaminogruppe, deren Alkylgruppen 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2,

C-Atome haben, eine Mono- oder Di-omega-hydroxyalkylaminogruppe, deren Alkylgruppen 2 bis 4, vorzugsweise 2, C-Atome haben, eine gegebenenfalls N-(C₁-C₄)Alkylsubstituierte Phenyl- oder Phenalkylaminogruppe, deren Alkyl 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, C-Atome hat und deren Phenylkern einen oder zwei der

- 5 Reste Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Sulfo tragen kann, bedeuten, R⁴⁴ Wasserstoff ist oder eine der für R⁴³ und R⁴⁵ genannten Bedeutungen hat, R⁴⁶ und R⁴⁷ Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Chlor, oder eine Sulfonsäuregruppe bedeutet oder R⁴⁶ mit R⁴⁷ zusammen einen ankondensierten Phenylring bildet,
- 10 R⁴⁸, R⁴⁹, R⁵¹ und R⁵² jeweils Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 oder 2 C-Atomen, vorzugsweise Methyl, bedeuten und R⁵⁰ Wasserstoff oder Halogen, vorzugsweise Chlor, ist.

Weiterhin geeignet sind Phosphonium- und Thionium-Kationen der Formeln

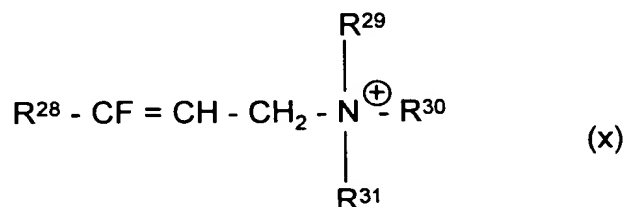
- 15 (t) und (u)



worin R₅₃ bis R₅₉ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₁-C₁₈-Hydroxyalkyl, (C₁-C₈)Alkyl-(C₆-C₁₀)aryl, z.B. Benzyl, Alkylheteroaryl, C₆-C₁₀-Aryl, Heteroaryl, z.B. Pyridinyl, sind.

20

Besonders bevorzugt sind fluorierte Ammoniumionen der Formel (x)



worin

R^{28} perfluoriertes Alkyl mit 5 bis 11 C-Atomen,

R^{29} , R^{30} und R^{31} gleich oder verschieden sind und Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen, bedeuten.

5

Die ein niedermolekulares organisches Kation enthaltenden Struktursilikate können hergestellt werden, indem man ein oder mehrere natürliche oder synthetische Struktursilikate mit einem das niedermolekulare organische Kation enthaltenden Salz, z.B. das entsprechende Chlorid, Bromid, Iodid, Methylsulfat, in wäßriger

10 Suspension, zweckmäßig bei einem pH-Wert zwischen 0 und 14, vorzugsweise zwischen 2 und 13, zweckmäßig bei einer Temperatur von 0 bis 160°C,

vorzugsweise von 5 bis 140°C, zweckmäßig bei einem Druck von 1 bis 20 bar, in einem molaren Verhältnis organisches Kation : Silikat von 1:100 bis 10:1, vorzugsweise von 1:20 bis 3:1, zusammengibt. Es ist vorteilhaft, das Struktursilikat
15 zwischen ½ und 48 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 und 24 Stunden, z.B. bei einer Temperatur von 5 bis 100°C, in Wasser vorzudispersieren. Es ist weiterhin vorteilhaft, das Salz des organischen Kations vor der Umsetzung in wäßrigem Medium auf einen pH zwischen 5 und 10 einzustellen.

20 Ein salzartiges Struktursilikat, worin das Silikat Hectorit, Beidellit, Illit, Muskovit, Xantophyllit, Margarit, Sepiolith, Saponit, Glimmer, Feldspat, Nontronit, Montmorillonit, Smectit, Bentonit, Fanjasit, Zeolith A, X oder Y, Permutit, Sasil oder
eine Kombination davon; und das Kation ein Ion der vorstehend beschriebenen Formel (x) ist, ist neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

25 Die Herstellung dieser neuen Verbindungen kann wie vorstehend beschrieben erfolgen. Diese Verbindungen können überraschenderweise im eingesetzten Medium einen Charge Assistent Effect zeigen, insbesondere eine unterstützende Anti-Offset-Wirkung erreichen (bessere Ablösung des Toners von beweglichen Teilen der Druckmechanik, die mit dem Toner in Berührung kommen, z.B.

30 Photoleiter, Umlenkrollen).

Die erfindungsgemäß verwendeten Salze ionischer Struktursilikate können genau auf das jeweilige Harz/Toner-System abgestimmt werden. Ein weiterer technischer Vorteil dieser Verbindungen liegt darin, daß sie sich gegenüber den unterschiedlichen Bindemittelsystemen inert verhalten und somit vielfältig einsetzbar sind, wobei von besonderer Bedeutung ist, daß sie nicht in der Polymermatrix gelöst sind, sondern als kleine, feinstverteilte Festkörper vorliegen. Ferner zeigen sie hohe und meist konstante Ladungssteuereigenschaften sowie gute Thermostabilitäten. Weiterhin sind die erfindungsgemäß eingesetzten Struktursilikate rieselfähig und besitzen eine gute Dispergierbarkeit.

10

Dispergierung bedeutet die Verteilung eines Stoffes in einem anderen, im Sinne der Erfindung die Verteilung eines Ladungssteuermittels im Tonerbindemittel, Pulverlackbindemittel oder Elektretmaterial.

Es ist bekannt, daß kristalline Stoffe in ihrer gröbsten Form als Agglomerate vorliegen. Um eine homogene Verteilung im Bindemittel zu erreichen, müssen diese durch den Dispergiervorgang in kleinere Aggregate oder idealerweise in Primärteilchen zerteilt werden. Die Ladungssteuermittel-Partikel, die nach der Dispergierung im Bindemittel vorliegen, sollten kleiner als 1 µm, vorzugsweise kleiner als 0,5 µm, sein, wobei eine enge Teilchengrößen-Verteilung von Vorteil ist. Für die Teilchengröße, definiert durch den d_{50} -Wert, finden sich stoffabhängig optimale Wirkbereiche. So sind beispielsweise grobe Teilchen (1 mm) zum Teil gar nicht oder nur mit einem erheblichen Zeit- und Energieaufwand dispergierbar, während sehr feine Teilchen im Submicron-Bereich ein erhöhtes sicherheitstechnisches Risiko, wie die Möglichkeit der Staubexplosion, bergen.

25

Die Teilchengröße und Form wird entweder durch die Synthese und/oder Nachbehandlung eingestellt und modifiziert. Häufig wird die geforderte Eigenschaft erst durch gezielte Nachbehandlung wie Mahlung und/oder Trocknung möglich. Hierzu bieten sich verschiedene Mahltechniken an. Vorteilhaft sind beispielsweise Luftstrahlmühlen, Schneidmühlen, Hammermühlen, Perlmühlen sowie Prallmühlen.

30

Typischerweise handelt es sich bei den in der vorliegenden Erfindung erwähnten Bindemittelsystemen um hydrophobe Materialien. Hohe Wassergehalte des Ladungssteuermittels können entweder einer Benetzung entgegenstehen oder aber eine Dispergierung begünstigen (Flushen). Daher ist der praktikable Feuchtegehalt stoffspezifisch.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch folgende chemisch/physikalische Eigenschaften gekennzeichnet:

Der Wassergehalt, nach der Karl-Fischer Methode bestimmt, liegt zwischen 0,001 % und 30 %, bevorzugt zwischen 0,01 und 25 % und besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 15 %, wobei das Wasser adsorbiert und/oder gebunden sein kann, und sich dessen Anteil durch Temperatureinwirkung bis 200°C und Vakuum bis 10^{-8} Torr oder durch Wasserzugabe oder Lagerung unter definierten Luftfeuchtebedingungen einstellen lässt.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen, die ein oder mehrere vorstehend definierte organische Kationen enthalten, nach 48 h Lagerung bei 90 % rel. Luftfeuchte und 25°C in einem Klimaprüfschrank keinen sonderlich erhöhten H₂O-Gehalt (Karl-Fischer Methode), während die analogen Struktursilikate mit Metallkationen deutlich höhere H₂O-Gehalte aufweisen, teilweise ein Vielfaches gegenüber den vor der Klimalagerung.

Die Teilchengröße, mittels lichtmikroskopischer Auswertung oder Laserlichtbeugung bestimmt, und definiert durch den d₅₀-Wert, liegt zwischen 0,01 µm und 1000 µm, bevorzugt zwischen 0,1 und 500 µm und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 400 µm. Besonders vorteilhaft ist es, wenn durch die Mahlung eine enge Teilchengröße resultiert. Bevorzugt ist ein Bereich $\Delta (d_{95}-d_{50})$ von kleiner als 500 µm, insbesondere kleiner als 400 µm.

Die Leitfähigkeit der 5 %igen wässrigen Dispersion liegt zwischen 0,001 und 2000 mS, vorzugsweise zwischen 0,01 und 100 mS. Die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten sowohl kristalline als auch amorphe Anteile.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen, eingearbeitet in ein Tonerbindemittel, zeigen in einer thermischen Gradientenprüfung (Kofler-Test) eine Temperaturstabilität bis 200°C (keine Verfärbung).

- Bei der elektrokinetischen Oberflächenpotentialbestimmung mittels SCD (streaming current detection) zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen mit vorstehend definierten organischen Kationen überraschenderweise deutlich niedrigere Oberflächenpotentiale (positives oder negatives Vorzeichen) als die entsprechenden Struktursilikate mit Metallkationen. Bei der Titration dieser Verbindungen mit entsprechenden oberflächenaktiven Reagenzien bis zum Nullpunkt des Oberflächenpotentials (SCD-Verfolgung der Titration) ist bei den Verbindungen mit Metallkationen deutlich mehr oberflächenaktives Reagenz nötig als bei den entsprechenden Struktursilikaten mit organischen Kationen. Dies weist auf eine hohe Stabilität der Salzbindung zwischen Struktursilikat und organischem Kation hin.
- Die erfindungsgemäß eingesetzten Salze ionischer Struktursilikate können auch mit weiteren positiv oder negativ steuernden Ladungssteuermitteln kombiniert werden, um gute anwendungstechnische Aufladbarkeiten zu erzielen, wobei die Gesamtkonzentration der Ladungssteuermittel zweckmäßig zwischen 0,01 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,05 und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners, Entwicklers, Pulvers oder Pulverlacks.

- Als weitere Ladungssteuermittel kommen beispielsweise in Betracht:
- Triphenylmethane; Ammonium- und Immoniumverbindungen, Iminiumverbindungen; fluorierte Ammonium- und fluorierte Immoniumverbindungen; biskationische Säureamide; polymere Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfid-Derivate, Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene, ringförmig verknüpfte Oligosaccharide (Cyclodextrine) und deren Derivate, insbesondere Borester-Derivate,
- Interpolyelektrolytkomplexe (IPECs); Polyestersalze; Metallkomplexverbindungen, insbesondere Salicylat-Metall-Komplexe und Salicylat-Nichtmetallkomplexe,

Hydroxycarbonsäure-Metall-Komplexe und Hydroxycarbonsäure-Nichtmetallkomplexe, Benzimidazolone; Azine, Thiazine oder Oxazine, die im Colour Index als Pigments, Solvent Dyes, Basic Dyes oder Acid Dyes aufgeführt sind.

- 5 Besonders bevorzugt sind die nachfolgend genannten Ladungssteuermittel, die einzeln oder in Kombination miteinander mit den Salzen der ionischen Struktursilikate kombiniert werden können:
 Triphenylmethane, wie z.B. beschrieben in US-A-5 051 585;
 Ammonium- und Immoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in US-A-5 015 676;
- 10 Fluorierte Ammonium- und fluorierte Immoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in US-A-5 069 994; biskationische Säureamide, wie z.B. beschrieben in WO 91/10172; Diallylammoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 142 541, DE-A-4 029 652 oder DE-A-4 103 610;
 Arylsulfid-Derivate, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 031 705;
- 15 Phenolderivate, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 258 651;
 Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen, wie z.B. beschrieben in US-A-5 021 473 und US-A-5 147 748;
 Calix(n)arene, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 385 580;
 Benzimidazolone, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 347 695;
- 20 Ringförmig verknüpfte Oligosaccharide, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 418 842;
 Polyestersalze, wie z.B. beschrieben in DE-A-4 332 170;
 Cyclooligosaccharid-Verbindungen, wie z.B. beschrieben in DE-A-197 11 260;
- Inter-Polyelektrolyt-Komplexe, wie z.B. beschrieben in DE-A-197 32 995.
 Weiterhin geeignet, insbesondere für Flüssigtoner, sind oberflächenaktive, ionische
- 25 Verbindungen und sogenannte Metallseifen.

- Besonders geeignet sind alkylierte Arylsulfonate, wie Bariumpetronate, Calciumpetronate, Bariumdinonylnaphthalensulfonate (basisch und neutral), Calciumdinonylsulfonat oder Dodecylbenzolsulfonsäure-Na-salz und
- 30 Polyisobutylen succinimide (Chevrons Oloa 1200).
 Weiterhin geeignet sind Soyalecithin und N-Vinylpyrrolidon-Polymere.

Weiterhin geeignet sind Natriumsalze von phosphatierten Mono- und Diglyceriden mit gesättigten und ungesättigten Substituenten, AB- Diblockcopolymere von A: Polymere von 2-(N;N)di-methylaminoethyl-methacrylat quarternisiert mit Methyl-p-toluolsulfonat, und B: Poly-2-ethylhexylmethacrylat.

- 5 Weiterhin geeignet, insbesondere in Flüssigkeiten, sind di- und trivalente Carboxylate, insbesondere Aluminium-tristearat, Bariumstearat, Chromstearat, Magnesiumoktat, Calciumstearat, Eisennaphthalit und Zinknaphthalit. Weiterhin sind geeignet chelatisierende Ladungssteuermittel (EP 0 636 945 A1), metallische (ionische) Verbindungen (EP 0 778 501 A1), Phosphat-Metallsalze, wie
- 10 in JA 9 (1997)-106107 beschrieben. Weiterhin geeignet sind Azine der folgenden Color-Index-Nummern: C.I. Solvent Black 5, 5:1, 5:2, 7, 31 und 50; C.I. Pigment Black 1, C.I. Basic Red 2 und C.I. Basic Black 1 und 2.

- Die erfindungsgemäß verwendeten Struktursilikate werden einzeln oder in
- 15 Kombination miteinander oder mit weiteren, vorstehend genannten Ladungssteuermitteln, in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, in das Bindemittel des jeweiligen Toners, Entwicklers, Lacks, Pulverlacks, Elektretmaterials oder des elektrostatisch zu trennenden Polymers
- 20 homogen, beispielsweise durch Extrudieren oder Einkneten, Perlmahlen oder mit Ultraturrax (Schnellrührer) eingearbeitet. Dabei können die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen als getrocknete und gemahlene Pulver, Dispersionen
- oder Lösungen, Preßkuchen, Masterbatches, Präparationen, angeteigte Pasten, als auf geeignete Träger, wie z.B. Kieselgel bzw. mit solchen Trägern vermischt, TiO_2 ,
- 25 Al_2O_3 , Ruß, aus wäßriger oder nicht-wäßriger Lösung aufgezugene Verbindungen oder in sonstiger Form zugegeben werden. Ebenso können die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen grundsätzlich auch schon bei der Herstellung der jeweiligen Bindemittel zugegeben werden, d.h. im Verlauf von deren Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation.

30

Um elektrophotographische Bunttoner herzustellen, werden Farbmittel wie organische Buntpigmente, anorganische Pigmente oder Farbstoffe, zugesetzt.

Die organischen Buntpigmente können aus der Gruppe der Azopigmente oder polycyclischen Pigmente oder Mischkristalle (solid solutions) solcher Pigmente sein.

Bevorzugte Blau- und/oder Grünpigmente sind Kupferphthalocyanine, wie

- 5 C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, P. Blue 16 (metallfreies Phthalocyanin), oder Phthalocyanine mit Aluminium, Nickel, Eisen oder Vanadium als Zentralatom, weiterhin Triarylcarbonumpigmente, wie Pigment Blue 1, 2, 9, 10, 14, 62, 68, Pigment Green 1, 4, 7, 45; Orange-Pigmente, wie z.B. P.O. 5, 62, 36, 34, 13, 43, 71; Gelbpigmente, wie z.B. P.Y. 12, 13, 17, 83, 93, 122, 155, 180, 174, 185, 10 97, Rot-Pigmente, wie z.B. P.R. 48, 57, 122, 146, 149, 184, 186, 202, 207, 209, 254, 255, 269, 270, 272, Violett-Pigmente wie P.V. 1, 19, Ruß, Eisen/Mangan-Oxide; weiterhin Mischkristalle aus C.I. Pigment Violett 19 und C.I. Pigment Red 122.

- Die Mischungen können in Form der Pulver, durch Mischen von Preßkuchen, 15 sprühgetrockneten Preßkuchen, Masterbatches sowie durch Dispergieren (Extrusion, Kneten, Walzenstuhlverfahren, Perlmühlen, Ultraturrax) in Gegenwart eines Trägermaterials in fester oder flüssiger Form (Tinten auf wäßriger und nicht-wäßriger Basis) sowie durch Flushen in Gegenwart eines Trägermaterials hergestellt werden. Wird das Farbmittel mit hohen Wasser- oder Lösemittelanteilen eingesetzt 20 (> 5 %), so kann das Mischen auch in Gegenwart erhöhter Temperaturen und durch Vakuum unterstützt ablaufen. Der Flushvorgang kann in Gegenwart oder Abwesenheit von organischen Lösemitteln und von Wachsen ablaufen.

- Insbesondere zur Steigerung der Brillanz, aber auch zur Nuancierung des Farbtönen 25 bieten sich Mischungen mit organischen Farbstoffen an. Als solche sind bevorzugt zu nennen:

- wasserlösliche Farbstoffe, wie z.B. Direct, Reactive und Acid Dyes, sowie lösemittellösliche Farbstoffe, wie z.B. Solvent Dyes, Disperse Dyes und Vat Dyes. Als Beispiele seien genannt: C.I. Reactive Yellow 37, Acid Yellow 23, Reactive Red 30 23, 180, Acid Red 52, Reactive Blue 19, 21, Acid Blue 9, Direct Blue 199, Solvent Yellow 14, 16, 25, 56, 62, 64, 79, 81, 82, 83, 83:1, 93, 98, 133, 162, 174, Solvent Red 8, 19, 24, 49, 89, 90, 91, 92, 109, 118, 119, 122, 124, 127, 135, 160, 195, 212,

215, Solvent Blue 44, 45, Solvent Orange 41, 60, 63, Disperse Yellow 64, Vat Red 41, Solvent Black 45, 27.

Auch können Farbstoffe und Pigmente mit fluoreszierenden Eigenschaften, wie ®Luminole (Riedel-de Haen) eingesetzt werden, beispielsweise um

5 fälschungssichere Toner herzustellen.

Anorganische Pigmente, wie beispielsweise TiO_2 oder BaSO_4 , dienen in Mischungen zur Aufhellung. Weiterhin sind Mischungen mit Effekt-Pigmenten, wie beispielsweise Perlglanz-Pigmenten, Fe_2O_3 -Pigmenten (®Paliochrome) sowie Pigmenten auf Basis cholesterischer Polymerer, die in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel -
10 unterschiedliche Farbeindrücke ergeben, geeignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein elektrophotographischer Toner, Pulver oder Pulverlack, enthaltend 30 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 99,5
15 Gew.-%, eines üblichen Bindemittels, beispielsweise ein Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Urethan-, Acryl-, Polyester- oder Epoxidharz oder eine Kombination der letzten beiden, 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens eines Salzes ionischer Struktursilikate und gegebenenfalls 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise
20 0,05 bis 20 Gew.-%, eines Farbmittels, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners, Pulvers oder Pulverlacks.

Ferner können die erfindungsgemäß beschriebenen Verbindungen auf „Free-Flow Agents“ als zusätzliches Ladungssteuerelement in suspendierter Form oder in
25 trockener Abmischung aufgebracht werden. Die erfindungsgemäß beschriebenen Verbindungen können auch für ein „Carrier-Coating“ eingesetzt werden.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile und Prozent Gewichtsprozent.

Herstellungsbeispiel 1

10 g Bentonit (pH 7-12) werden in 300 ml deionisiertem Wasser 1 Stunde bei 80°C mittels Rühren dispergiert. Dann werden 5,3 g einer 77 %igen wässrigen

Distearyldimethylammoniumchlorid-Lösung (DSDMAC) mittels verdünnter NaOH-

- 5 Lösung auf einen pH von ca. 9 eingestellt und danach zur Bentonit-Suspension zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 80°C 1 Stunde nachgerührt, abgesaugt, mehrmals mit deionisiertem Wasser nachgewaschen und anschließend bei 60°C im Vakuum getrocknet.

Charakterisierung:

- 10 Weißes bis hellgraues Pulver

DTA: keine Zersetzung bis 190°C

pH: 8,4

Leitfähigkeit: 0,062 mS/cm

Restfeuchte: 1,4 % (Karl-Fischer-Titration)

- 15 $\tan \delta$ (1 kHz): 0,78

Ω cm: $5 \cdot 10^8$

Kristallinität: > 70 % (Röntgenbeugung); zahlreiche Reflexionspeaks zwischen 2 Theta 5 und 55° (Hauptpeaks: 3,5°; 6,6°; 19,8°; 23,7°; 24,4°; 27,7°; 35,0°; 38,3°; 54,0°).

- 20 Löslichkeiten: unlöslich in Wasser, Ethanol, Aceton, n-Hexan (< 10 mg/l).

Herstellungsbeispiel 2

- 10 g eines Magnesiumhydrosilikats (Optigel SH, "Hectorit") werden in 400 ml deionisiertem Wasser 2 h bei Raumtemperatur dispergiert.

- 25 Dann werden 6,0 g eines 80 %igen wässrigen Distearylmethylbenzyl-/Distearyldimethyl-ammoniumchlorid-Gemisches (DSMB/DSDMAC) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 80-100°C 30 min gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet.

Herstellungsbeispiele 3 bis 25

Nr.	Herstellung nach Bsp.	verwendetes Struktursilikat	organisches Kation
3	2	Hectorit	fluoriertes Quat
4	1	Montmorillonit	fluoriertes Quat
5	1	saures Bentonit	DSMB/DSDMAC
6	1	saures Bentonit	fluoriertes Quat
7	1	Magnesiumhydrosilikat	protoniertes prim. Amin ($C_{16}/_{18}$)
8	1	Magnesiumhydrosilikat	protoniertes primäres Amin (C_8)
9	1	alkalisches Bentonit	Cetyltrimethylammonium
10	1	alkalisches Bentonit	Cocosalkyldimethylbenzyl-ammonium
11	1	alkalisches Bentonit	Didecyldimethylammonium
12	1	alkalisches Bentonit	Diocetyltrimethylammonium
13	1	alkalisches Bentonit	fluoriertes Quat
14	1	alkalisches Bentonit	Triphenylmethankation
15	1	alkalisches Bentonit	Diallyldimethylammonium
16	1	alkalisches Bentonit	Tetrapropylammonium
17	1	alkalisches Bentonit	$(R)_3N-CH_3$ $R = (CH_2)_2O-CO(CH_2)_{11-21}CH_3$
18	1	alkalisches Bentonit	C_{12}/C_{14} -Alkyldimethylbetain
19	1	alkalisches Bentonit	Sulfinato-Sulfobetain
20	1	alkalisches Bentonit	Trimethyltriaza-cyclononanium
21	1	alkalisches Bentonit	Zn-Salicylat 1:1-Komplex
22	1	alkalisches Bentonit	Cetylpyridinium
23	1	wässriges Bentonit	Distearyldimethylammonium
24	1	Kaolinit	Distearyldimethylammonium
25	1	Magnesiumhydrosilikat	Distearyldimethylammonium

fluor. Quat: $R - CF = CH - CH_2 - N^+Et_2Me$

$R = C_5F_{11}$ bis $C_{11}F_{23}$

Charakterisierung Herstellungsbeispiel 11:

weißes bis hellgraues Pulver

	DTA:	keine Zersetzung bis 200 °C
5	pH:	8,7
	Leitfähigkeit:	0,09 mS/cm
	Restfeuchte:	1,0 % (Karl Fischer-Titration)
	SCD:	U = -150 mV (10 ml 0,5 % Suspension); Titration bis U = 0 mV mit 0,1 ml 10 ⁻³ m Polydadmac-Lösung,
10	tan δ (1 kHz):	2,7
	Ω cm:	6·10 ⁷
	Kristallinität:	> 70 % (Röntgenbeugung); zahlreiche Reflexionspeaks zwischen 2 Theta 5 und 55 ° (Hauptpeaks: 4,9°; 9,7°; 19,8°; 23,6°; 24,9°, 29,9°; 35,0°; 45,3°; 54,0°)
15	Teilchengrößenverteilung:	d ₅₀ = 26 µm, d ₉₅ = 213 µm (Laserlichtbeugung)
	BET:	23,4 m ² /g
	Löslichkeiten:	unlöslich in Wasser, Ethanol, Aceton, n-Hexan (< 10 mg/l).

Charakterisierung Herstellungsbeispiel 13:

20

weißes bis hellgraues Pulver

	DTA:	keine Zersetzung bis 250 °C
	pH:	7,8
	Leitfähigkeit:	0,20 mS/cm
25	Restfeuchte:	1,6 % (Karl Fischer-Titration)
	SCD:	U = -210 mV (10 ml 0,5 % Suspension); Titration bis U = 0 mit 0,22 ml 10 ⁻³ m Polydadmac-Lösung,
	tan δ (1 kHz):	1,3
	Ω cm:	6·10 ⁸
30	Kristallinität:	> 70 % (Röntgenbeugung); zahlreiche Reflexionspeaks zwischen 2 Theta 5 und 55 ° (Hauptpeaks: 6,0°; 18,3°; 19,8°; 24,5°; 30,7°; 34,9°; 38,3°, 43,4°, 54,0°)

Teilchengrößenverteilung: $d_{50} = 90 \mu\text{m}$, $d_{95} = 390 \mu\text{m}$ (Laserlichtbeugung)

BET: $17,8 \text{ m}^2/\text{g}$

Löslichkeiten: unlöslich in Wasser, Ethanol, Aceton, n-Hexan ($< 10 \text{ mg/l}$).

5 Anwendungsbeispiele

Anwendungsbeispiel 1

1 Teil der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 wird mittels eines Kneters innerhalb von 30 Min. in 99 Teile eines Tonerbindemittels (Styrol-Acrylat-Copolymer 60:40 @Dialec S 309) homogen eingearbeitet. Anschließend wird auf einer Labor-Universalmühle gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis $25 \mu\text{m}$) wird mit einem Carrier aktiviert, der aus mit Styrol-Methacrylat-Copolymer (90:10) beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis $200 \mu\text{m}$ besteht.

15

Anwendungsbeispiel 2

Es wird wie in Anwendungsbeispiel 1 verfahren, wobei, anstelle des Styrol-Acrylat-Copolymers ein Polyesterharz auf Bisphenol-A-Basis (@Almacryl T 500) und als Carrier mit Silikon beschichtete Ferrit-Teilchen der Größe 50 - $200 \mu\text{m}$ verwendet werden.

20

Die Messung erfolgt an einem üblichen q/m-Meßstand. Durch Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von $45 \mu\text{m}$ wird sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen wird. Die Messungen erfolgen bei ca. 50 %iger relativer Luftfeuchte. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer werden folgende q/m-Werte [$\mu\text{C/g}$] gemessen:

25

Aktivierdauer	Anwendungsbeispiel	
	2	1
	Aufladung q/m [$\mu\text{C/g}$]	
5 Min.	-22	-20
10 Min.	-18	-21
30 Min.	-13	-18
2 Std.	-11	-9

Anwendungsbeispiele 3 bis 34:

- 5 Es wird wie in Anwendungsbeispiel 1 oder 2 verfahren, wobei anstelle der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 die unten aufgeführten Verbindungen eingesetzt werden.

Bsp.	eingesetzte Verbindung	eingearbeitet gemäß Anwendungsbsp.	q/m [$\mu\text{C/g}$]				
			5 Min.	10 Min.	30 Min.	2 Std.	24 Std.
3	Magnesiumhydrosilikat (@Optigel SH)	1	-6	-6	-8	-8	-
4	saures Bentonit	2	-9	-8	-5	-4	-3
5	saures Bentonit	1	-4	-7	-10	-9	-12
6	Montmorillonit K 10	2	-8	-6	-4	-1	-
7	Montmorillonit K 10	1	-4	-6	-7	-6	-6
8	Optigel WM	1	-1	-2	-2	-3	-
9	Kaolinit	1	± 0	-1	-1	-2	-
10	alkalisches Bentonit	1	-7	-10	-10	-19	-
11	Herstellungsbeispiel 2	1	+4	+7	+12	+18	+21
12	Herstellungsbeispiel 3	1	+2	+7	+13	+14	+16
13	Herstellungsbeispiel 3	2	+3	+4	+3	+2	+1
14	Herstellungsbeispiel 4	1	+1	+3	+8	+9	+10
15	Herstellungsbeispiel 5	1	+1	+5	+10	+17	+21
16	Herstellungsbeispiel 6	1	+2	+6	+10	+12	+10
17	Hectorit + DSDMAC	1	+3	+6	+10	+15	+19
18	Herstellungsbeispiel 9	1	-13	-14	-16	-13	-

19	Herstellungsbeispiel 10	1	-15	-16	-16	-13	-
20	Herstellungsbeispiel 11	1	-18	-20	-18	-14	-
21	Herstellungsbeispiel 12	1	-13	-14	-14	-12	-
22	Herstellungsbeispiel 13	1	-20	-21	-19	-15	-
23	Herstellungsbeispiel 14	1	-11	-13	-13	-10	-
24	Herstellungsbeispiel 15	1	-5	-6	-6	-4	-
25	Herstellungsbeispiel 16	1	-17	-16	-14	-9	-
26	Herstellungsbeispiel 17	1	-17	-18	-16	-10	-
27	Herstellungsbeispiel 18	1	-16	-16	-17	-13	-
28	Herstellungsbeispiel 19	1	-13	16	-19	-16	-
29	Herstellungsbeispiel 20	1	-7	-8	-9	-8	-
30	Herstellungsbeispiel 21	1	-14	-16	-16	-14	-
31	Herstellungsbeispiel 22	1	-13	-17	-18	-15	-
32	Herstellungsbeispiel 23	1	-2	-2	-2	-2	-
33	Herstellungsbeispiel 24	1	-1	±0	±0	+2	-
34	Herstellungsbeispiel 25	1	+3	+6	+10	+15	+20

Anwendungsbeispiele 35 bis 37

Es wird wie in Anwendungsbeispiel 1 verfahren, wobei anstelle von 1 Teil jeweils 0,5, 2 oder 3 Teile der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 eingesetzt werden.

5 Anwendungsbeispiele 38 bis 39

Es wird wie in Anwendungsbeispiel 2 verfahren, wobei anstelle von 1 Teil 2 bzw. 3 Teile der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 eingesetzt werden.

Bsp. Nr.	Teile	q/m [$\mu\text{C/g}$]				
		5 Min.	10 Min.	30 Min.	2 Std.	24 Std.
35	0,5	- 17	- 19	- 15	- 6	
36	2	- 32	- 30	- 21	- 6	
37	3	- 36	- 31	- 23	- 14	
38	2	- 28	- 25	- 23	- 21	- 19
39	3	- 32	- 26	- 24	- 23	- 21

10 Anwendungsbeispiele 40 und 41

Es wird wie in Anwendungsbeispiel 1 verfahren, wobei zu dem einen Teil der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 noch 1 bzw. 5 Teile eines Farbmittels mit elektrostatisch positivem Eigeneffekt (C.I. Solvent Blue 125, siehe Vergleichsbeispiel A) eingearbeitet werden.

15

Nr.	Teile Farbmittel	q/m [$\mu\text{C/g}$]				
		5 Min.	10 Min.	30 Min.	2 Std.	24 Std.
40	1	- 17	- 15	- 11	- 7	- 5
41	5	- 5	- 4	- 3	- 4	- 3

Anwendungsbeispiele 42 bis 50

Es wird wie in den Anwendungsbeispielen 1, 35 und 36 verfahren, wobei zusätzlich noch 5 Teile eines organischen Pigments (Ruß ®Mogul L, Cabot;®Toner Magenta

EO2, Clariant (C.I. P. Red 122); ®Toner Yellow HG, Clariant (C.I. P. Yellow 180))
eingearbeitet werden.

Nr.	Teile Verbindung Herstellungsbsp. 1	organisches Pigment	q/m [$\mu\text{C/g}$]				
			5 Min.	10 Min.	30 Min.	2 Std.	24 Std.
42	0,5	Toner Magenta EO2	- 16	- 14	- 10	- 8	- 5
43	1	Toner Magenta EO2	- 21	- 17	- 14	- 10	- 3
44	2	Toner Magenta EO2	- 22	- 21	- 16	- 7	- 5
45	0,5	Toner Yellow HG	- 21	- 21	- 19	- 13	- 8
46	1	Toner Yellow HG	- 24	- 24	- 21	- 11	- 6
47	2	Toner Yellow HG	- 29	- 26	- 22	- 13	- 8
48	0,5	Ruß	- 15	- 15	- 12	- 8	- 6
49	1	Ruß	- 20	- 18	- 15	- 13	- 9
50	2	Ruß	- 22	- 20	- 16	- 12	- 8

5

Vergleichsbeispiel A:

Es wird wie in Anwendungsbeispiel 40 verfahren, wobei 1 Teil C.I. Solvent Blue 125,
aber kein erfindungsgemäßes Ladungssteuermittel eingearbeitet wird.

Aktivierdauer	Aufladung q/m [$\mu\text{C/g}$]
5 Min	± 0
10 Min	+ 1
30 Min	+ 3
120 Min	+ 10
24 Std.	+ 29

10

Der ausgeprägte positive triboelektrische Eigeneffekt des blauen Farbmittels ist
deutlich erkennbar.

Anwendungsbeispiel 51

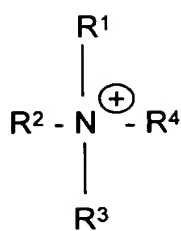
1 Teil der Verbindung aus dem Anwendungsbeispiel 1 wurde in 99 Teile eines Pulverlackbindemittels (@Crylcoat 430) homogen eingearbeitet, wie bei den oben erwähnten Anwendungsbeispielen beschrieben. Die Triboversprühung der

- 5 Pulver(lacke) wurde mit einem Sprühgerät @TriboStar der Firma Intec (Dortmund), mit einem Normsprührohr und einer Sterninnenstange bei maximalem Pulverdurchsatz mit einem Sprühdruk von 3 und 5 bar durchgeführt. Die aus der elektrostatischen Ladung von Pulverlack oder Pulver sich ergebende Stromstärke wurde in μA angezeigt. Die Abscheidequote wurde anschließend in % durch eine
- 10 Differenzwiegung aus versprühtem und abgeschiedenem Pulverlack bestimmt.

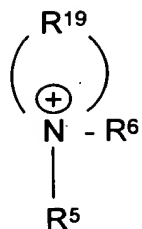
Druck [bar]	Strom [μA]	Abscheidequote [%]
3	3,9	40
5	5,3	48

Patentansprüche

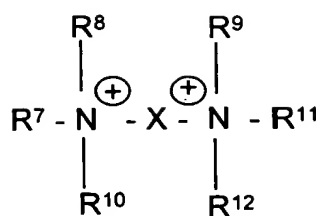
- 1) Verwendung von salzartigen Struktursilikaten, worin das Kation NH_4^+ , H_3O^+ , ein Alkali-, Erdalkali-, Erdmetall- oder ein Übergangsmetall-Ion oder ein
 5 niedermolekulares organisches Kation oder eine Kombination davon ist, und das Anion ein Insel-, Ring-, Gruppen-, Ketten-, Bänder-, Schicht- oder Gerüstsilikat oder eine Kombination davon ist, als Ladungssteuermittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, in Pulverlacken, Elektretmaterialien und in elektrostatischen Trennverfahren.
- 10 2) Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Silikat ein Anion aus der Gruppe Montmorillonit, Bentonit, Hectorit, Kaolinit, Serpentin, Talk, Pyrophyllit, Glimmer, Phlogopit, Biotit, Muscovit, Paragonit, Vermiculit, Beidellit, Xantophyllit, Margarit, Feldspat, Zeolith, Wollastonit, Aktinolith, Amosit, Krokydolith,
 15 Sillimanit, Nontronit, Smectit, Sepiolith, Saponit, Faujasith, Permutit und Sasil ist.
- 3) Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation, H_3O^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , TiO^{2+} , ZrO^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Pb^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} ,
 20 Zr^{4+} , V^{5+} , Y^{3+} , Ni^{2+} , Mo^{6+} , W^{6+} ist.
- 4) Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das niedermolekulare organische Kation ein substituiertes Ammonium-, Phosphonium-, Thionium-, Triphenylcarbonium-Ion oder ein
 25 kationischer Metallkomplex ist.
- 5) Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumion eine der Formeln (a) - (j) hat,



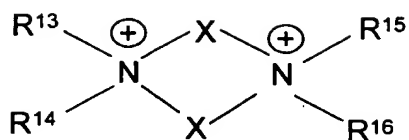
(a)



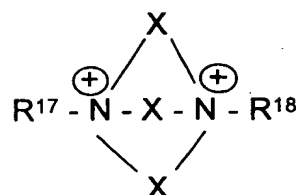
(b)



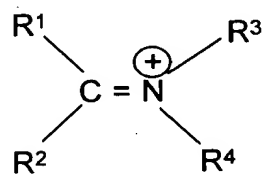
(c)



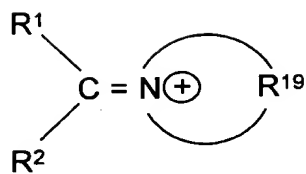
(d)



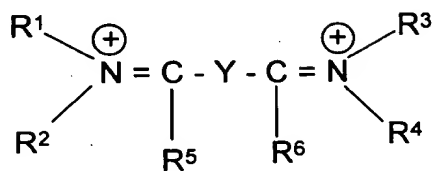
(e)



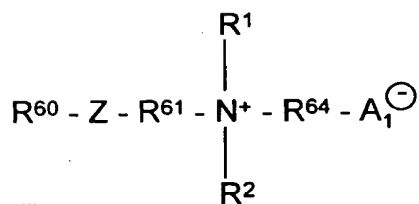
(f)



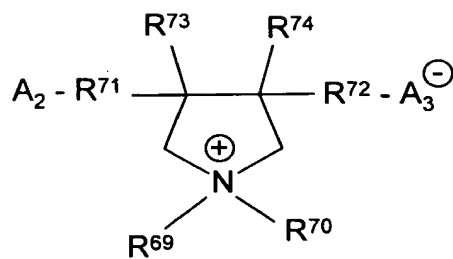
(g)



(h)



(i)



(j)

- R¹ bis R¹⁸ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, CN, (CH₂)₁₋₁₈-CN, Halogen, verzweigtes oder unverzweigtes C₁-C₃₂-Alkyl, ein- oder mehrfach ungesättigtes C₂-C₂₂-Alkenyl, C₁-C₂₂-Alkoxy, C₁-C₂₂-Hydroxyalkyl, C₁-C₂₂-Halogenalkyl, C₂-C₂₂-Halogenalkenyl, C₁-C₂₂-Aminoalkyl, (C₁-C₁₂)-Trialkyl-ammonium-(C₁-C₂₂)-alkyl; (C₁-C₂₂)-Alkylen-(C=O)O-(C₁-C₃₂)alkyl, (C₁-C₂₂)-Alkylen-(C=O)O-aryl, (C₁-C₂₂)-Alkylen-(C=O)NH-(C₁-C₃₂)alkyl, (C₁-C₂₂)-Alkylen-(C=O)NH-aryl, wobei in die Säureester- oder Säureamidbindungen

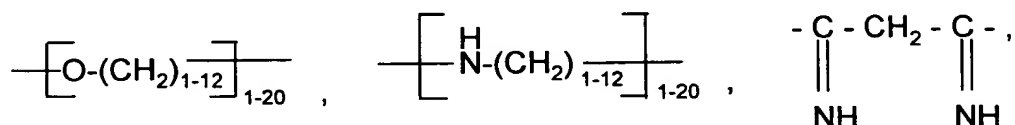


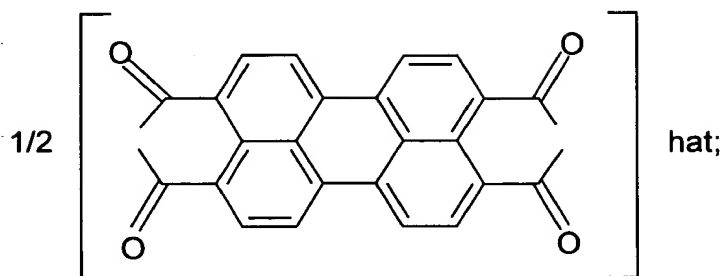
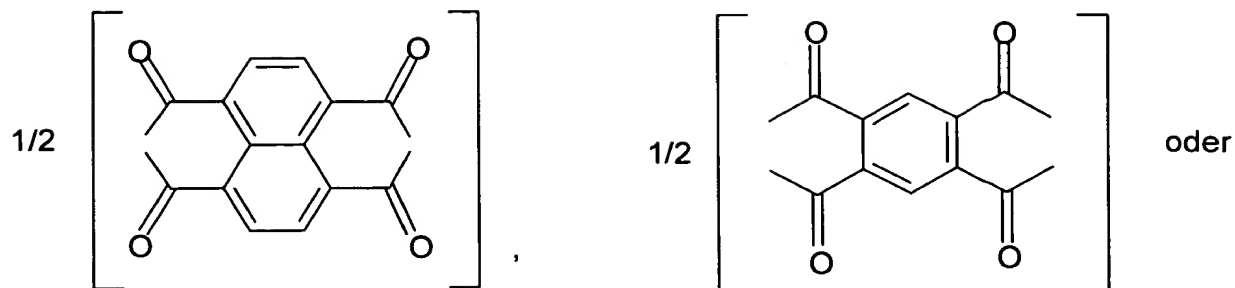
eingeschoben sein kann;

- (C₁-C₁₈)-Alkylen-O(CO)-(C₁-C₃₂)alkyl, (C₁-C₂₂)-Alkylen-O(CO)-aryl, (C₁-C₂₂)-Alkylen-NH(C=O)-(C₁-C₃₂)alkyl, (C₁-C₂₂)-Alkylen-NHCO-aryl; Poly(oxy-C₁-C₁₂-alkylen); Aryl, (C₁-C₁₈)-Alkylen-aryl; -(O-SiR'₂)₁₋₃₂-O-SiR'₃, wobei R' die Bedeutung C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, Benzyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy hat; Heterocyclus, C₁-C₁₈-Alkylen-heterocyclus, wobei die Aryl- und Heterocyclusreste an Kohlenstoff- oder Heteroatomen einfach oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy-(C₁-C₄)alkyl, Amino-(C₁-C₄)alkyl, C₁-C₄-Alkylimino, Carboxy, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₁₂-Acyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbonylimino, C₆-C₁₀-Arylcarbonyl, Aminocarbonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₄-Alkylaminosulfonyl, Phenyl, Naphthyl, Heteroaryl, substituiert sein können;

R¹⁹ C₄-C₁₁-Alkylen, -(C₂H₄-O)₁₋₁₇-(CH₂)₁₋₂-, -(C₂H₄-NR)₁₋₁₇-(CH₂)₁₋₂-, wobei R Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl ist;

X die Bedeutung von Y sowie -CO-CH₂-CO-,





5 Y die Bedeutung $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$, $-\overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$, $-\overset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$, $-(\text{CH}_2)_{1-18}-$,



10 oder o-, p-, m-(C₆-C₁₄)Arylen oder (C₄-C₁₄)Heteroarylen mit 1, 2, 3 oder 4 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S;

R⁶⁰ für C₁-C₃₂-Acyl, C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₁-C₁₈-Alkylen-C₆-C₁₀-aryl, C₁-C₂₂-Alkylen-heterocyclus, C₆-C₁₀-Aryl oder (C₄-C₁₄)-Heteroaryl mit 1, 2, 3 oder 4 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und/oder S,

15

R^{61} und R^{64} für $-(CH_2)_{1-18}-$, C_1-C_{12} -Alkylen- C_6-C_{10} -arylen, C_6-C_{10} -Arylen, C_0-C_{12} -Alkylen-heterocyclus,

Z für -NH- oder -O- ;

A_1^\ominus und A_3^\ominus für $-COO^\ominus$, $-SO_3^\ominus$, $-OSO_3^\ominus$, $-SO_2^\ominus$, $-COS^\ominus$ oder $-CS_2^\ominus$;

5 A_2 für $-SO_2Na$, $-SO_3Na$, $-SO_2H$, $-SO_3H$ oder Wasserstoff;

R^{69} und R^{70} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1-C_{32} -Alkyl, wobei in der Alkylkette eine oder mehrere der Gruppen -NH-CO-, -CO-NH-, -CO-O- oder -O-CO- enthalten sein kann; C_1-C_{18} -Alkylen-aryl, C_0-C_{18} -Alkylen-heterocyclus, C_1-C_{18} -Hydroxyalkyl, C_1-C_{18} -Halogenalkyl, Aryl, $-(CH_2)_3-SO_3^\ominus$,

10 $-CH_2-\underset{\substack{| \\ SO_2^\ominus}}{CH}-CH_2-SO_3^\ominus$, $-CH_2-\underset{\substack{| \\ SO_3^\ominus}}{CH}-CH_2-SO_3^\ominus$,

R^{71} und R^{72} für $-(CH_2)_{1-12}-$; und

15 R^{73} und R^{74} für Wasserstoff oder C_1-C_{22} -Alkyl stehen.

6) Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 bis R^{18} Wasserstoff, CN, CH_2-CN , CF_3 , C_1-C_{22} -Alkyl, C_2-C_{18} -Alkenyl, C_1-C_{18} -Alkoxy, C_1-C_{18} -Hydroxy-alkyl, C_1-C_{18} -Halogenalkyl, C_2-C_{18} -Halogenalkenyl, wobei Halogen

20 vorzugsweise F oder Cl bedeutet, C_1-C_{18} -Aminoalkyl, (C_1-C_6) -Trialkylammonium- (C_1-C_{18}) -alkyl, (C_1-C_{18}) -Alkylen-O(C=O)- (C_1-C_{22}) alkyl, (C_1-C_{18}) -Alkylen-O(C=O)-phenyl, (C_1-C_{18}) -Alkylen-NHCO- (C_1-C_{22}) alkyl, (C_1-C_{18}) -Alkylen-NHCO-phenyl, (C_1-C_{18}) -Alkylen-(C=O)O- (C_1-C_{22}) alkyl, (C_1-C_{18}) -Alkylen-(C=O)O-phenyl, (C_1-C_{18}) -Alkylen-(C=O)NH- (C_1-C_{22}) alkyl, (C_1-C_{18}) -Alkylen-CONH-phenyl, Benzyl,

25 Phenyl, Naphthyl, C_1-C_{12} -Alkylen-heterocyclus;

R^{19} C_4-C_5 -Alkylen, $-(C_2H_4-O)_{1-9}-(CH_2)_{1-2}-$, $-(C_2H_4-NH)_{1-9}-(CH_2)_{1-2}-$;

R^{60} C_1-C_{18} -Acyl, C_1-C_{18} -Alkyl, C_2-C_{18} -Alkenyl, C_1-C_{12} -Alkylen-phenyl, C_1-C_{18} -Alkylen-pyridyl, Phenyl, Pyridyl;

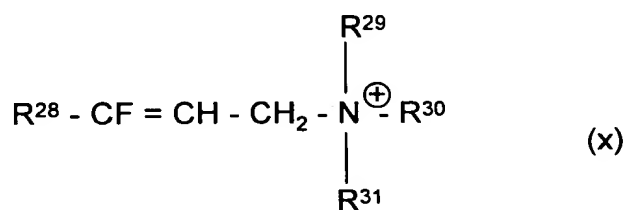
R^{61} und R^{64} $-(CH_2)_{1-12}-$, C_1-C_8 -Alkylen-phenylen, Phenylen; C_1-C_8 -Alkylenpyridylen- oder -piperidylen;

30

R^{71} und R^{72} $-(CH_2)_{1-8}$ und

R^{73} und R^{74} Wasserstoff oder (C_1-C_{18}) -Alkyl bedeuten.

- 7) Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumion ein aliphatischer oder aromatischer 5 bis 12-gliedriger Heterocyclus mit 1 bis 4 ringangehörigen N-, O- und/oder S-Atomen, wobei 2 bis 8 Ringe annelliert sein können, ist, vorzugsweise Pyridinium, Pyridazinium, Pyrimidinium, Pyrazinium, Purinium, Tetraazaporphyrinium, Piperidinium, Morpholinium, Tetrazonium, Triaza-cyclononanium und Tetraaza-cyclododecanium.
- 8) Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der kationische Metallkomplex ein Metallcarboxylat, Metallsalicylat, Metallsulfonat, 1:1-Metall-Azo-komplex oder ein Metall-dithiocarbamat ist, wobei Metall vorzugsweise Al, Mg, Ca, Sr, Ba, TiO, VO, Cr, V, Ti, Zr, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und ZrO ist, und der Metallkomplex gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Liganden enthält.
- 9) Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Kation ein fluoriertes Ammoniumion der Formel (x)



worin

- 20 R^{28} perfluoriertes Alkyl mit 5 bis 11 C-Atomen, R^{29} , R^{30} und R^{31} gleich oder verschieden sind und Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen, bedeuten.
- 10) Salztartiges Struktursilikat, worin das Silikat Hectorit, Beidellit, Illit, Muskovit, Xantophyllit, Margarit, Sepiolith, Saponit, Glimmer, Feldspat, Nontronit, Montmorillonit, Smectit, Bentonit, Faujasit, Zeolith A, X oder Y, Permutit, Sasil oder

eine Kombination davon; und das Kation ein Ion der Formel (x) gemäß Anspruch 9 ist.

11) Verfahren zur Herstellung eines salzartigen Struktursilikats gemäß Anspruch 5 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Silikat und das Salz des Kations der Formel (x) in wäßrigem Medium vereinigt.

12) Elektrophotographischer Toner, Pulver oder Pulverlack, enthaltend 30 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 99,5 Gew.-%, eines Bindemittels, 0,01 bis 10 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, mindestens eines Salzes ionischer Struktursilikate und gegebenenfalls 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, eines Farbmittels, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des elektrophotographischen Toners, Pulvers oder Pulverlacks.

Zusammenfassung

Verwendung von salzartigen Struktursilikaten als Ladungssteuermittel

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von salzartigen Struktursilikaten, worin das Kation NH_4^+ , H_3O^+ , ein Alkali-, Erdalkali-, Erdmetall- oder ein Übergangsmetall-Ion oder ein niedermolekulares organisches Kation oder eine Kombination davon ist, und das Anion ein Insel-, Ring-, Gruppen-, Ketten-, Bänder-, Schicht- oder Gerüstsilikat oder eine Kombination davon ist, als Ladungssteuermittel
- 10 in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, in Pulverlacken, Elektretmaterialien und in elektrostatischen Trennverfahren.